



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 3/21, A61K 7/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/41298 (43) Date de publication internationale: 19 août 1999 (19.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00321 (22) Date de dépôt international: 12 février 1999 (12.02.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/01780 13 février 1998 (13.02.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUPUIS, Dominique [FR/FR]; Appartement 40, 60, rue Galliéni, F-95170 Deuil-la-Barre (FR). REEB, Roland [FR/FR]; 2, allée des Pléiades, F-77410 Gressy (FR). (74) Mandataire: MONCHENY, Michel; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COMPOSITE PARTICLES CONTAINING AN ACTIVE SUBSTANCE (54) Titre: PARTICULES COMPOSITES CONTENANT UNE MATIÈRE ACTIVE (57) Abstract <p>The invention concerns composite particles based on a polymer core and containing an active substance, a coating comprising at least an aluminium, silicon, zirconium and/or a transition metal oxide and/or hydroxide, and an intermediate layer based on an alkaline-earth salt, and the methods for preparing them. The invention also concerns the use of said particles in food, pharmaceutical, cosmetic and phytosanitary products.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne des particules composites à base d'un coeur en polymère organique et contenant une matière active, d'un revêtement comprenant au moins un oxyde et/ou un hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium et/ou d'un métal de transition, et d'une couche intermédiaire à base d'un sel alcalino-terreux, ainsi que leurs procédés de préparation. L'invention a également pour objet l'utilisation desdites particules dans les domaines alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques et phytosanitaires.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PARTICULES COMPOSITES CONTENANT UNE MATIERE ACTIVE

La présente invention a pour objet des particules composites comprenant un coeur à base d'au moins un polymère organique dans lequel est dispersée au moins une matière organique hydrophobe et d'un revêtement externe inorganique.

5

Plus précisément, la présente invention vise la mise au point d'un système d'encapsulation approprié au conditionnement d'une matière active hydrophobe et à son relargage de manière contrôlée.

Des systèmes d'encapsulation pour des matières actives ont déjà été développés. A titre illustratif de ceux-ci, on peut tout particulièrement mentionner ceux mettant en oeuvre des matériaux particuliers polymériques à titre de support pour matière(s) active(s). Il peut notamment s'agir de microparticules de latex dans lesquelles sont dispersées lesdites matières actives.

Toutefois, ce mode d'encapsulation n'est pas complètement satisfaisant dans la mesure où il ne permet pas de garantir une totale protection à la matière active qu'il contient vis à vis du milieu extérieur et réciproquement. Le fait que la matière active soit dispersée de manière uniforme au sein des particules implique que cette matière active soit présente au coeur de la particule mais également en sa périphérie. En ce qui concerne plus particulièrement la matière active présente en périphérie, il est clair qu'elle est exposée au moins en partie au milieu extérieur. Elle demeure donc vulnérable à toute variation physico-chimique de ce milieu telle par exemple modification de pH, température ou luminosité. Il est évident que ceci peut se traduire par des transformations chimiques au niveau de la matière active accessible et/ou contribuer à sa diffusion hors de la particule.

En conséquence, ce type d'encapsulation n'est pas totalement satisfaisant en terme de protection de la matière active ni du contrôle de son relargage.

L'objectif de la présente invention est précisément de proposer un nouveau système d'encapsulation permettant de s'affranchir des problèmes évoqués précédemment.

Elle vise à proposer des particules composites comprenant un coeur organique dans lequel est dispersée la ou les matière(s) active(s), ce coeur étant isolé du milieu extérieur par un enrobage de nature inorganique.

Cet enrobage ou encore écorce permet avantageusement de répondre aux exigences évoquées ci-dessus. Il garantit une protection à la matière active encapsulée dans le coeur organique vis à vis du milieu extérieur

et permet, le cas échéant, de contrôler sa diffusion grâce au choix spécifique des composants de cette écorce inorganique.

La présente invention a donc pour premier objet des particules
5 composites comprenant au moins

- un coeur composé d'au moins un polymère organique dans lequel est dispersé au moins une matière active hydrophobe,

- un revêtement externe comprenant au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium et/ou d'un métal de transition
10 et

- une couche intermédiaire, présente au moins en partie entre le coeur et le revêtement externe et comprenant au moins un hydroxyde de métal alcalino-terreux.

15 Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé utile pour la préparation des particules composites précitées.

Les particules composites revendiquées possèdent donc
avantageusement une écorce de nature inorganique. Cette écorce inorganique
20 est constituée d'au moins deux couches superposées, une couche dite intermédiaire et une couche dite revêtement externe. La couche intermédiaire a pour fonction principale de consolider l'adhésion entre le coeur de nature inorganique et la couche la plus externe de nature inorganique.

25 Le revêtement (ou indifféremment, l'écorce de la couche externe) à base d'oxyde et/ou d'hydroxyde peut recouvrir en partie seulement ou en totalité, chaque coeur de polymère organique. Il est également possible que ce revêtement soit en partie incrusté dans la couche intermédiaire recouvrant le coeur en polymère organique voire dans le coeur organique lorsque celui ci
30 n'est que partiellement recouvert par la couche intermédiaire.

La nature des polymères organiques constituant le coeur des
particules composites est de préférence du type de celle des particules de latex, c'est-à-dire des particules de (co)polymères issues de procédés
35 classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères organiques copolymérisables.

Plus généralement, ce polymère dérive d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé non miscible à l'eau et polymérisable par voie radicalaire.

A titre illustratif des monomères convenant à l'invention, on peut
5 notamment citer les monomères vinylaromatiques, les alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés, les esters de vinyle d'acides carboxyliques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène, les diènes aliphatiques conjugués et les nitriles α - β éthyléniquement insaturés.

A titre illustratif de ce type de monomères on peut notamment
10 citer le styrène, butadiène, acrylonitrile, chloroprène, chlorure de vinyle ou de vinylidène, isoprène, isobutylène, acétate de vinyle, propylène, butylène et la vinylpyrrolidone.

Selon un mode particulier de l'invention, il peut s'agir d'un polymère réticulé. Cette réticulation est obtenue par incorporation d'un agent
15 réticulant comme le divinylbenzène, le diméthacrylate éthyène glycol (DIMEG), le méthacrylate d'allyle, le méthylène bisacrylamide, lors de la synthèse dudit polymère. Le choix de l'agent réticulant est opéré en fonction de la nature des monomères considérés.

20 Le polymère constituant le coeur des particules composites selon l'invention peut également comprendre jusqu'à 8 %, de préférence jusqu'à 4 % d'au moins un co-monomère portant des groupes ionogènes polymérisables par voie radicalaire. Il peut notamment s'agir d'un monomère choisi parmi les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, les monomères
25 éthyléniques sulfonés, les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés d'hydroxypropyle, les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés et les aminoesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés.

A titre d'exemples de ces groupes ionogènes on peut tout particulièrement mentionner ceux choisis parmi les acides acrylique,
30 méthacrylique, itaconique, maléique, crotonique, para-styrènesulfonique, vinylsulfonique, 2-méthacryloyloxyéthylsulfonique, 2-acrylamido-2-méthylpropylsulfonique, vinylbenzène sulfonate, acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, acrylamide, méthacrylamide et diéthylaminoéthylméthacrylate.

D'une manière préférentielle, le polymère ne comporte pas de
35 monomères à fonctions carboxyliques ou sulfoniques.

Plus préférentiellement, ce polymère est choisi parmi les polystyrène, copolymères de styrène et d'esters acryliques, de styrène et de butadiène, de styrène, de butadiène et d'acrylamide.

On peut mentionner plus particulièrement les copolymères du styrène avec les acrylates ou le butadiène. Ils pourront avantageusement être choisis parmi les copolymères butadiène-styrène, les copolymères acryliques et les copolymères butadiène - styrène - acrylamide.

5

Ces polymères organiques présentent plus particulièrement une température de transition vitreuse comprise entre -100 °C et 150 °C. Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux et préféré de l'invention, la température de transition vitreuse est comprise entre -100 °C et 100 °C et plus

10

préférentiellement entre -15 °C et 100 °C.

Les polymères pouvant être mis en oeuvre selon l'invention possèdent une taille particulaire comprise entre 0,02 et 5 µm et de préférence entre 0,19 et 0,3 µm.

15

De manière générale, le diamètre du coeur en polymère organique incorporant la matière active peut varier entre environ 0,03 et 10 µm. Plus préférentiellement, il est de l'ordre de 0,1 à 1 µm.

En ce qui concerne le revêtement externe des particules composites revendiquées, il est constituée d'au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium, et/ou d'un métal de transition.

20

Par métal de transition, on entend plus particulièrement les métaux de la quatrième période, allant du scandium au zinc dans la mesure où ceux-ci sont compatibles en terme d'innocuité avec l'application visée. Il s'agit plus particulièrement d'un oxyde et/ou hydroxyde de titane, manganèse, fer, cobalt, nickel ou de cuivre.

25

Conviennent particulièrement bien à l'invention les oxydes et/ou hydroxydes de silicium, aluminium, titane et de zirconium.

30

Il est à noter que ce revêtement peut comprendre un oxyde et/ou un hydroxyde d'un seul ou de plusieurs éléments dans une même couche. En particulier, il peut s'agir d'oxydes mixtes comme par exemple un aluminosilicate.

35

Selon une première variante de la présente invention, le revêtement externe selon l'invention est composé d'une seule couche à base d'au moins un oxyde et/ou d'hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium, et/ou d'un métal de transition.

Selon une seconde variante de la présente invention, ce revêtement externe comprend au moins deux couches, à base d'au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium, et/ou d'un métal de transition. Dans un tel cas, les deux couches superposées, recouvrant au moins partiellement le coeur des particules composites, et se recouvrant elles-mêmes au moins partiellement, peuvent être à base d'un ou plusieurs oxydes et/ou hydroxydes tels qu'identifiés précédemment.

Comme cela a été indiqué auparavant, les particules composites selon l'invention présentent en outre une couche dite intermédiaire recouvrant au moins en partie les particules de polymère organique décrites ci-dessus.

Cette couche intermédiaire, permet avantageusement de renforcer la fixation du revêtement externe inorganique décrit ci-dessus à la surface du coeur organique.

Elle est généralement composée d'un ou plusieurs hydroxydes d'alcalino-terreux. Il peut notamment s'agir d'hydroxyde de calcium et/ou d'hydroxyde de magnésium.

L'épaisseur totale du revêtement appliqué en surface du coeur organique des particules revendiquées, c'est-à-dire comprenant une ou plusieurs couches à base d'au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium, et/ou d'un métal de transition et une couche d'au moins un hydroxyde de métal alcalino-terreux est généralement au plus de 300 nm. Elle est habituellement au moins de 1 nm. Plus particulièrement, elle est comprise entre 1 et 300 nm et de préférence entre 5 et 100 nm.

Les matières actives pouvant être incorporées au sein du polymère organique constituant le coeur des particules revendiquées sont de préférence des composés hydrophobes. Il peut notamment s'agir de matières actives cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires ou phytosanitaires.

Le système d'encapsulation particulière mis au point selon l'invention est notamment particulièrement avantageux pour l'application d'agent(s) cosmétique(s) qui sont généralement très hydrophobes.

A titre illustratif de ces matières actives hydrophobes on peut notamment mentionner les agents organiques anti-UV, les huiles essentielles ou thérapeutiques, les parfums et les colorants cosmétiques.

Parmi les agents organiques anti-UV on peut tout particulièrement citer les composés de type benzophénone, les dérivés méthane dibenzoyl et

cinnamate. Il peut notamment s'agir du 2-éthyl hexyl méthoxy cinnamate commercialisé à titre d'anti UV B sous le nom de Parsol MCX®.

5 La quantité en matière active dispersée au sein du polymère organique est bien entendu fonction de sa nature, du mode d'administration préconisé et du sujet traité.

A titre indicatif, cette matière active peut être dispersée au sein du polymère organique à raison de 0,1 à 200 % en poids exprimé par rapport au poids en polymère sec.

10 Par exemple, un agent anti-UV peut être dispersé dans le polymère organique à raison de 0,1 à 200 % en poids par rapport au poids en polymère sec.

15 Les particules composites selon l'invention présentent de préférence une surface spécifique comprise entre environ 1 et 200 m²/g, de préférence entre environ 1 et 100 m²/g.

On entend par surface spécifique, la surface spécifique BET déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78
20 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938).

Cette surface spécifique peut révéler l'aspect plus ou moins lisse du revêtement enrobant le polymère organique.

25 De manière générale, leur diamètre peut varier entre environ 0,02 et 6 µm et de préférence entre 0,1 et 0,4 µm.

La présente invention a pour second objet un procédé utile pour la préparation de particules composites conformes à la présente invention.

30 Plus précisément, le procédé revendiqué se caractérise en ce qu'il comprend au moins:

- l'incorporation d'au moins une matière active hydrophobe dans des particules à base d'au moins un polymère organique, lesdites particules
35 étant en dispersion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique et le cas échéant formées conjointement à l'incorporation de ladite matière active,

- la solubilisation d'au moins un sel de métal alcalino-terreux dans la phase liquide de la dispersion de particules de polymère et contenant au moins une matière active hydrophobe obtenues selon l'étape précédente,

5 - l'addition d'une base en quantité suffisante pour précipiter une couche d'oxyde ou d'hydroxyde dudit métal alcalino-terreux à la surface desdites particules,

10 - la mise en contact, dans la phase liquide de la dispersion de particules obtenue à l'issue de l'étape précédente, d'au moins un sel de silicium, aluminium, zirconium et/ou d'un métal de transition hydrosoluble et d'au moins un agent susceptible de réagir avec ledit sel soluble pour former un précipité constitué de l'oxyde ou de l'hydroxyde correspondant à la surface desdites particules et

- le séchage et la récupération des particules composites ainsi obtenues.

15

Comme évoqué ci-dessus, l'incorporation de la matière active au niveau de la dispersion aqueuse de particules à base d'au moins un polymère organique peut être réalisée selon deux variantes. La matière active peut être introduite soit avant le déroulement de la polymérisation radicalaire en émulsion des monomères ou à l'issue de cette polymérisation.

20

La polymérisation en soit des monomères dont dérive le polymère organique peut être réalisée de manière conventionnelle.

25 Les particules à base d'au moins un polymère organique sont obtenues par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique de monomères éthyléniquement insaturés non miscibles à l'eau et polymérisables.

De préférence, la polymérisation est conduite en émulsion dans l'eau.

30

A cet effet, on met en oeuvre au moins un émulsifiant. Celui-ci peut être soit anionique ou non ionique.

Pour ce qui est des émulsifiants anioniques pouvant convenir à la présente invention, on peut citer les sels d'acides gras ; les alkylsulfates, alkylsulfonates, alkylarylsulfonates, alkylsulfosuccinates, alkylphosphates alcalins ; les sulfosuccinates d'alkyle ; les sulfonates d'éthers alkylphénolpolyglycoliques ; les produits de condensation des acides gras avec les acides oxy- et amino- alcanesulfoniques ; les dérivés sulfatés des éthers

35

polyglycoliques ; les esters sulfatés d'acides gras et de polyglycols ; les alcanolamides d'acides gras sulfatés.

Quant aux émulsifiants non ioniques, ils peuvent être choisis parmi : les esters gras de polyalcools, alcanolamides d'acides gras, polyoxydes d'éthylène, alcools et alkylphénols oxyéthylénés, alcools et alkylphénols oxyéthylénés et sulfatés.

Ces émulsifiants sont de préférence présents dans l'émulsion à raison d'environ 0,1 à 3 % en poids par rapport aux poids de monomères.

En ce qui concerne les monomères, il s'agit de monomères tels que décrits précédemment dans le cadre de la définition des particules composites revendiquées.

Ces monomères sont présents à raison de 5 à 55 % en poids dans l'émulsion aqueuse.

La réaction de polymérisation est conduite en présence d'un amorceur. Celui-ci est généralement incorporé à raison d'environ 0,05 à 4,5 % en poids et de préférence à raison de 0,1 à 2 % en poids des monomères. Bien entendu, l'amorceur considéré est soluble en milieu aqueux ou hydroalcoolique. A titre illustratif de ces amorceurs, on peut notamment citer ceux choisis parmi : l'eau oxygénée, les persulfates alcalins, dérivés diazoiques, l'hydroperoxyde de tertiobutyle et les systèmes Redox à base d'oxydant (eau oxygénée, peroxydes et hydroperoxydes organiques) et de réducteur (sulfites et bisulfites alcalins, amines).

D'autres réactifs classiquement mis en oeuvre en polymérisation radicalaire peuvent également être considérés dans le cadre de la présente invention. Par exemple, il peut être introduit dans le mélange de polymérisation, un agent réticulant et/ou un agent limiteur de chaîne. Ce dernier peut être généralement présent jusqu'à 3 % et de préférence 1 % en poids des monomères. Cet agent limiteur de chaîne peut être un hydrocarbure halogéné, un alcool aliphatique en C₁-C₄ ou encore un mercaptan.

Les conditions opératoires pour conduire la polymérisation dépendent bien entendu directement de la nature des monomères considérés ainsi que de l'amorceur retenu. Toutefois, à titre indicatif, la polymérisation peut généralement être effectuée à une température comprise entre environ 0° C et 100 °C et de préférence entre environ 50 °C et 85 °C.

A l'issue de la polymérisation en émulsion radicalaire on obtient une dispersion aqueuse de particules organiques.

5 Selon la première variante, l'incorporation de la matière active est effectuée conjointement à la polymérisation radicalaire des monomères. A cet effet, la matière active hydrophobe est solubilisée dans les monomères, préliminairement à leur mise en émulsion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique puis à leur polymérisation radicalaire.

10 Selon la seconde variante qui correspond au mode préféré de l'invention, la matière active hydrophobe est introduite à l'issue de la polymérisation radicalaire des monomères. Dans ce cas particulier, son incorporation au sein des particules organiques est effectuée par mise en contact desdites particules organiques en dispersion aqueuse, alcoolique ou
15 hydroalcoolique avec ladite matière active, le cas échéant, solubilisée dans un solvant de transfert.

Au sens de l'invention, un solvant de transfert désigne un solvant capable de promouvoir l'adsorption de la matière active qu'il contient par les particules composites de polymère organique. Cette adsorption peut
20 notamment se traduire par un phénomène de gonflement desdites particules sous l'effet de leur perméabilité à l'égard du solvant de transfert.

Comme solvant de transfert susceptibles d'être mis en oeuvre selon l'invention, on peut notamment citer : les dérivés aromatiques (toluène, éthylbenzène), dérivés aromatiques chlorés (trichlorobenzène), hydrocarbures
25 aliphatiques et cycliques (heptane, dodécane, cyclohexane, décaline...), dialkyléthers, alcools (propanol, pentanol, cyclohexanol...), esters (propionate de méthyle, acétate d'éthyle, mélange de glutamate/adipate/succinate de méthyle "RPDE"), cétones (méthyléthylcétone, cyclohexanone) dérivés chlorés aliphatiques (dichlorométhane) et les silicones.

30 Bien entendu le choix du solvant de transfert doit être effectué en considérant la nature de la matière active à solubiliser et la nature du polymère à perméabiliser.

C'est ainsi que dans certaines circonstances, la présence d'un tel agent de transfert peut s'avérer non nécessaire. En effet, certaines matières
35 actives peuvent posséder de par elles-mêmes la faculté de pénétrer dans lesdites particules.

Pour favoriser le gonflement desdites particules, il peut être procédé à un chauffage du milieu réactionnel. Le choix de la température est

directement lié à la nature du polymère constituant les particules. De préférence, on privilégie une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour favoriser l'expansion des chaînes polymériques. Dans le cas particulier, où on ne met pas en oeuvre d'agent de transfert il est préférable en terme de rendement d'incorporation, de procéder à un ajout en continu de la matière active au sein du milieu réactionnel.

De préférence, la mise en contact entre la matière active, en solution ou non dans un solvant de transfert, et les particules de polymères en suspension, est réalisée sous agitation et à une température comprise entre environ 20 et 90 °C.

L'adsorption de la matière active par les particules de polymère est considérée achevée au terme de 5 à 6 heures. L'augmentation de la taille des particules de polymères reflète le taux d'incorporation.

A l'issue de la première étape du procédé et ce quelque soit la variante d'adsorption retenue, on obtient des particules à base d'un polymère organique contenant une matière active hydrophobe et dont le taux d'extrait sec peut varier entre 5 et 70 %.

Les particules organiques de matières actives présentent généralement une taille comprise entre 0,03 et 10 µm et de préférence entre 0,1 et 1 µm.

A la fin de cette première étape, on peut le cas échéant procéder à l'élimination du solvant de transfert préalablement à l'ajout du ou des sel(s) de métaux alcalino-terreux dont dérive la couche intermédiaire.

Ce solvant peut être éliminé par toute méthode conventionnelle dans la mesure où celle-ci n'est pas de nature à affecter la stabilité de particules de polymères. On peut par exemple effectuer une évaporation sous vide dudit solvant de transfert. Toutefois, cette étape d'élimination peut dans certains cas ne pas s'avérer nécessaire.

En ce qui concerne la stabilité de la dispersion de particules de polymère incorporant la matière active hydrophobe, il peut le cas échéant être avantageux de la renforcer pour notamment prévenir tout risque de floculation au cours des étapes suivantes.

A cet effet, il peut être ajouté à la dispersion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique obtenue à l'issue de la première étape du procédé

revendiqué et avant sa mise en contact avec le ou les sel(s) soluble(s) de métaux alcalino-terreux, un ou plusieurs agent(s) stabilisant(s) de type alkylphénol polyéthoxylé, polyéthylène glycol ou polyvinylpyrrolidone.

5 Ce stabilisant peut être incorporé à raison d'environ 0,1 à 5 % et de préférence jusqu'à 2 % en poids par rapport au poids de matières sèches de ladite dispersion.

10 La dispersion de particules organiques ainsi obtenue est ensuite mise en contact avec un sel de métal alcalino-terreux tel que défini précédemment. Le dépôt de l'oxyde ou hydroxyde correspondant est réalisé par précipitation in situ via l'addition d'une base.

15 A cet effet, on procède tout d'abord à la solubilisation du sel alcalino-terreux dans la phase liquide de la dispersion de particules de polymère.

Le sel de l'alcalino-terreux est de préférence un halogénure comme le chlorure ou un sulfate. Plus préférentiellement, il s'agit d'un chlorure ou sulfate de calcium et/ou de magnésium.

20 On augmente le pH de la phase liquide ainsi obtenue par addition d'une base jusqu'à la manifestation du phénomène de précipitation de l'oxyde ou hydroxyde alcalino-terreux.

Convienent notamment à l'invention les bases de type soude, potasse ou ammoniacque.

25 Il est clair que la quantité en sel alcalino-terreux mise en oeuvre est directement fonction de l'épaisseur du dépôt en oxyde ou hydroxyde alcalino-terreux souhaité.

A titre indicatif, cette quantité peut varier entre 0,05 % et 3 % en poids exprimée en poids de matière sèche de la dispersion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique de polymère à traiter.

30 Le cas échéant, il peut être nécessaire d'ajuster les autres paramètres de cette opération à savoir temps et température par exemple pour privilégier un bon déroulement de la précipitation dudit dépôt inorganique. Ces ajustements relèvent de la compétence de l'homme du métier.

35 A l'issue de cette opération de dépôt d'une couche intermédiaire, il est ensuite effectué le dépôt du revêtement externe inorganique.

A cet effet, on met en contact dans la phase liquide de la dispersion de particules de polymère organique, contenant la matière active hydrophobe, et recouvertes au moins en partie d'une couche constituée d'au moins un hydroxyde de métal alcalino-terreux, un sel de silicium, aluminium, zirconium et/ou d'un métal de transition soluble dans la phase liquide de ladite dispersion et un agent susceptible de réagir avec ledit sel soluble pour former un précipité constitué de l'oxyde ou de l'hydroxyde correspondant.

Les sels solubles préférentiellement mis en oeuvre sont choisis parmi les silicates d'un métal alcalin, aluminates d'un métal alcalin, les oxychlorures, chlorures, nitrates, sulfates, d'aluminium, de zirconium ou d'un métal de transition tel que défini précédemment.

L'agent précipitant peut être choisi parmi des composés acides ou basiques. A titre indicatif des agents précipitants convenant à l'invention, on peut plus particulièrement citer les acide phosphorique, sulfurique, acétique, les hydroxydes de métaux alcalins, l'ammoniaque et le dioxyde de carbone.

Les quantités en sel soluble et agent précipitant sont généralement ajustées de manière à obtenir un revêtement externe de 1 à 300 nm et de préférence de 5 à 100 nm d'épaisseur.

Cette opération de précipitation est réalisée en maintenant le pH du milieu dans une gamme permettant une précipitation maximale de l'oxyde ou hydroxyde. D'une manière générale, cette gamme de pH se situe entre 8 et 11. D'une manière préférentielle, ce pH est maintenu constant entre 8 et 11.

L'introduction du sel dans la dispersion est réalisée de manière à éviter la sursaturation en sels, du milieu. En d'autres termes, on évite la formation de particules d'aluminium, de silicium, de zirconium, de métal de transition "hors grain".

Ceci est effectué en contrôlant notamment le débit d'introduction dudit sel, ce que l'homme du métier est en mesure de faire en effectuant de simples essais de routine.

La température de précipitation est de préférence elle aussi contrôlée. Elle est généralement comprise entre 20 et 95 °C et de préférence entre 20 et 75 °C.

L'opération de précipitation a lieu plus particulièrement sous agitation.

De plus, le procédé de préparation de suspensions de particules composites est mis en oeuvre à la pression atmosphérique, bien que des pressions supérieures ou inférieures ne soient pas exclues.

5

D'une manière préférentielle, cette étape est réalisée par mise en oeuvre d'un silicate de métal alcalin et d'un acide comme agent précipitant, tout particulièrement l'acide sulfurique ou le dioxyde de carbone.

10

Cette opération est de préférence réalisée à une température de 40 à 60 °C, en maintenant le pH à une valeur de 8 à 10.

On effectue ensuite le séchage des particules composites résultantes.

15

Celui-ci peut avoir lieu directement sur la suspension obtenue.

Il est possible d'effectuer le séchage des particules dudit milieu selon les méthodes classiques, telle que la centrifugation par exemple.

20

Il est fait remarquer que cette seconde possibilité est particulièrement avantageuse dans le cas où l'on souhaite faire subir aux particules composites un traitement de surface préalable au séchage.

Ce traitement consiste en règle générale à mettre à nouveau en suspension les particules composites puis à introduire dans la suspension, au moins un composé organique, comme l'acide stéarique, les stéarates, les huiles polysiloxanes entre autres.

25

Ce type de prétraitement permet d'éviter, si nécessaire, l'agglomération des particules composites au cours de cette étape de séchage. Il permet de même de conférer des propriétés particulières aux particules, comme par exemple un caractère hydrophobe. Ce traitement permet aussi de compatibiliser les particules composites avec le milieu dans lequel elles seront par la suite introduites.

30

Les particules composites obtenues peuvent également subir une étape de mûrissement. Cette opération peut consister en un chauffage desdites particules à une température compatible avec leur stabilité, de préférence entre 40 et 60°C.

35

Ce mûrissement peut être effectué pendant au moins une heure.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la séparation des particules composites du mélange réactionnel et leur séchage se font par atomisation, c'est-à-dire par pulvérisation du mélange dans une

atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le précédent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321.

Les particules revendiquées ou obtenues à l'issue du procédé revendiqué sont particulièrement avantageuses pour le conditionnement de matières actives possédant un caractère hydrophobe.

Comme évoqué précédemment, de part leur enveloppe inorganique dont l'adhérence est renforcée au niveau du coeur organique grâce à la présence d'une couche intermédiaire, elles garantissent une meilleure protection de la matière active vis à vis du milieu extérieur. Ainsi encapsulée, la matière active est mieux protégée contre toute modification de températures, pH, radiation UV et en agents chimiques susceptible de se manifester dans le milieu extérieur.

De même, l'encapsulation selon l'invention garantit à l'utilisateur une protection à l'égard de la matière active encapsulée et de ses effets secondaires qui peuvent notamment se traduire sur les plans olfactifs, visuels ou de la corrosion.

Enfin, à travers le choix des constituants du revêtement externe et de la couche intermédiaire et de leurs épaisseurs respectives, il s'avère possible de moduler la diffusion de la matière active contenue dans les particules composites.

La présente invention a également pour objet l'utilisation des particules composites revendiquées ou obtenues selon l'invention en industries alimentaire, cosmétique, phytosanitaire et pharmaceutique.

Elles sont tout particulièrement utiles pour l'encapsulation de matières actives en cosmétique.

Les exemples et figure soumis ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

5 Figure 1 : Photographie en microscopie électronique en transmission de particules de latex incorporant un agent anti-UV et enrobées d'une écorce minérale. (échelle de 0,11 μm pour 1 cm).

EXEMPLE 1

Incorporation d'un agent anti-UV dans un polymère type latex.

10

Le latex est considéré le Rhodopas SB112[®]. Il s'agit d'une dispersion aqueuse d'un copolymère styrène-butadiène fonctionnalisé de taille particulaire de 0,19 μm (déterminé par diffusion de la lumière) et possédant un extrait sec de 56 %.

15

1250 g de polymère, exprimé en poids sec, sont dispersés dans 794 g d'eau, sous agitation à 210 tours/minute dans un réacteur de 4 l et à une température de 85 °C. On y ajoute de façon continue pendant 2 heures, 500 g de Parsol MCX[®] (2-éthyl hexyl méthoxy cinnamate commercialisé à titre d'anti UV B). A la fin de l'addition, le mélange subit une étape de mûrissement à 20 85 °C pendant 8 heures. La dispersion est ensuite refroidie à température ambiante et filtrée sur un tamis de 112 μm . Les particules obtenues ont une taille de 0,21 μm .

EXEMPLE 2

25 **Préparation de particules de latex comprenant une matière active et enrobées d'un revêtement de silice.**

Matières premières :

30

- La dispersion de latex préparée selon l'exemple 1
- Chlorure de calcium PROLABO - Normapur

- Tensioactif : Antarox B 848[®] (alcool polyéthoxylé) (RP-GERRONAZZO[®])

35

- Silicate de sodium (d: 1,33)
- NaOH 1 mole/l
- H₂SO₄ 1 mole/l

Composition globale :

	latex incorporant le Parsol MCX [®]	145 g (80 g sec)
	CaCl ₂ , 2H ₂ O	2,114 g (dissous dans 98 g d'eau)
5	Antarox B848 [®]	3,2 g pur (solution aqueuse à 10 %)
	silicate de sodium	238,88 g
	eau épurée	1007 g
	NaOH 1 mole/l	qsp pH9
	H ₂ SO ₄ 1 mole/l	qsp régulation pH 9 (310 g environ)

10

Mode opératoire :

Dans un réacteur de 2 litres, on ajoute le latex modifié et 748 g d'eau épurée. On ajoute ensuite la solution aqueuse d'Antarox B 848[®] et on agite pendant 1 heure. On ajoute ensuite le chlorure de calcium sous forme de dispersion aqueuse (ajout avec un débit de 4,9 ml/mn). Après l'ajout de chlorure de calcium le pH est ajusté à 9 par de la soude. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 50 °C. On ajoute après stabilisation de la température et du pH la solution aqueuse de silicate de sodium (débit : 1,6 ml/mn) et la solution d'acide sulfurique (introductions à pH constant). Après l'introduction du silicate on effectue un mûrissement de 2 heures à 50 °C.

Après refroidissement les particules sont séparées par centrifugation, on effectue 3 lavages puis redispersion du gâteau en milieu aqueux.

On observe par microscopie électronique en transmission, MET, un enrobage des particules de latex par une coque de silice de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. La figure 1 est une représentation photographique des particules obtenues. Après calcination à 600 °C des particules précédemment obtenues, on obtient des particules creuses de silice de 150 nm environ. Ces résultats confirment bien l'obtention d'une coque inorganique autour d'un coeur organique.

REVENDICATIONS

1. Particules composites comprenant au moins
 - un coeur composé d'au moins un polymère organique dans lequel est dispersé au moins une matière active hydrophobe,
 - un revêtement externe comprenant au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium et/ou d'un métal de transition et
 - une couche intermédiaire, présente au moins en partie entre le coeur et le revêtement externe et comprenant au moins un hydroxyde de métal alcalino-terreux.
2. Particules composites selon la revendication 1 caractérisées en ce que le polymère organique dérive d'un ou plusieurs monomères éthyléniquement insaturés non miscibles à l'eau et polymérisables par voie radicalaire.
3. Particules composites selon la revendication 2 caractérisées en ce que les monomères sont choisis parmi les monomères vinylaromatiques, les alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés, les esters de vinyle d'acides carboxyliques, les halogénures de vinyle ou de vinylidène, les diènes aliphatiques conjugués et les nitriles α - β éthyléniquement insaturés.
4. Particules composites selon la revendication 2 ou 3 caractérisées en ce que les monomères sont choisis parmi le styrène, butadiène, acrylonitrile, chloroprène, chlorure de vinyle ou de vinylidène, isoprène, isobutylène, acétate de vinyle, propylène, butylène et la vinylpyrrolidone.
5. Particules composites selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisées en ce que le polymère organique comprend en outre jusqu'à 8 %, de préférence jusqu'à 4 % d'au moins un co-monomère portant des groupes ionogènes polymérisables par voie radicalaire.
6. Particules composites selon la revendication 5 caractérisées en ce que le co-monomère portant des groupes ionogènes est choisi parmi les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, les monomères éthyléniques sulfonés, les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement

insaturés d'hydroxypropyle, les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés et les aminoesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés.

7. Particules composites selon la revendication 5 ou 6
5 caractérisées en ce que le co-monomère est choisi parmi les acides acrylique, méthacrylique, itaconique, maléique, crotonique, para-styrènesulfonique, vinylsulfonique, 2-méthacryloyloxyéthylsulfonique, 2-acrylamido-2-méthylpropylsulfonique, vinylbenzène sulfonate, acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, acrylamide, méthacrylamide et diéthylaminoéthylméthacrylate.

10

8. Particules composites selon l'une des revendications
précédentes caractérisées en ce que le polymère organique constituant le
coeur desdites particules est choisi parmi les polystyrène, copolymères de
styrène et d'esters acryliques, de styrène et de butadiène, de styrène, de
15 butadiène et d'acrylamide.

9. Particules composites selon l'une des revendications
précédentes caractérisées en ce que le polymère organique possède une
température de transition vitreuse comprise entre -100 °C et 150 °C.

20

10. Particules composites selon la revendication 9 caractérisées
en ce que la température de transition vitreuse est comprise entre -100 °C et
100 °C.

25 11. Particules composites selon l'une des revendications
précédentes caractérisées en ce que le diamètre du coeur en polymère
organique incorporant la matière active est compris entre environ 0,03 et
10 μ m.

30 12. Particules composites selon l'une des revendications
précédentes caractérisées en ce que le revêtement externe est composé d'une
seule couche à base d'au moins un oxyde et/ou d'hydroxyde d'aluminium, de
silicium, de zirconium et/ou d'un métal de transition.

35 13. Particules composites selon l'une des revendications 1 à 11
caractérisées en ce que le revêtement externe est composé d'au moins deux
couches, à base d'au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium,
de zirconium et/ou d'un métal de transition.

14. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que le revêtement externe comprend un oxyde et/ou un hydroxyde de plusieurs éléments dans une même couche.

5

15. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que l'oxyde et/ou hydroxyde de métal de transition du revêtement externe est choisi parmi les oxydes et/ou hydroxydes de titane, manganèse, fer, cobalt, nickel et de cuivre.

10

16. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que le revêtement externe comprend au moins un oxyde et/ou hydroxyde de silicium, aluminium, titane, ou zirconium.

15

17. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que la couche intermédiaire est composée d'un ou plusieurs hydroxydes d'alcalino-terreux choisis parmi les hydroxyde de calcium et hydroxyde de magnésium.

20

18. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que l'épaisseur totale du revêtement appliqué en surface du coeur organique et comprenant une ou plusieurs couches à base d'au moins un oxyde et/ou hydroxyde d'aluminium, de silicium, de zirconium, et/ou d'un métal de transition et une couche d'au moins un hydroxyde de métal alcalino-terreux est au plus de 300 nm.

25

19. Particules composites selon la revendication 18 caractérisée en ce que l'épaisseur de revêtement est au moins de 1 nm.

30

20. Particules composites selon la revendication 18 ou 19 caractérisées en ce que l'épaisseur de revêtement est comprise entre 1 et 300 nm.

35

21. Particules composites selon la revendication 18, 19 ou 20 caractérisées en ce que l'épaisseur de revêtement est comprise entre 5 et 100 nm.

22. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que la matière active hydrophobe dispersée dans le coeur de polymère organique est une matière active cosmétique, pharmaceutique, alimentaire ou phytosanitaire.

5

23. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que la matière active hydrophobe dispersée dans le coeur de polymère organique est choisie parmi les agents organiques anti-UV, les huiles essentielles ou thérapeutiques, les parfums et les colorants cosmétiques.

10

24. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que la matière active est dispersée au sein du polymère organique à raison de 0,1 à 200 % en poids exprimé par rapport au poids en polymère sec.

15

25. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce qu'elles présentent une surface spécifique comprise entre environ 1 et 200 m²/g,

20

26. Particules composites selon l'une des revendications précédentes caractérisées en ce que leur diamètre varie entre environ 0,02 et 6 µm.

25

27. Procédé utile pour la préparation des particules composites définies selon l'une des revendications 1 à 26 caractérisé en ce qu'il comprend au moins:

- l'incorporation d'au moins une matière active hydrophobe dans des particules à base d'au moins un polymère organique, lesdites particules étant en dispersion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique et le cas échéant formées conjointement à l'incorporation de ladite matière active,

30

- la solubilisation d'au moins un sel de métal alcalino-terreux dans la phase liquide de la dispersion de particules de polymère et contenant au moins une matière active hydrophobe obtenues selon l'étape précédente,

35

- l'addition d'une base en quantité suffisante pour précipiter une couche d'oxyde ou d'hydroxyde dudit métal alcalino-terreux à la surface desdites particules,

- la mise en contact, dans la phase liquide de la dispersion de particules obtenue à l'issue de l'étape précédente, d'au moins un sel de silicium, aluminium, zirconium et/ou d'un métal de transition hydrosoluble et d'au moins un agent susceptible de réagir avec ledit sel soluble pour former un précipité constitué de l'oxyde ou de l'hydroxyde correspondant à la surface desdites particules et

- le séchage et la récupération des particules composites ainsi obtenues.

28. Procédé selon la revendication 27 caractérisé en ce que les particules à base d'au moins un polymère organique sont obtenues par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique de monomères éthyléniquement insaturés non miscibles à l'eau et polymérisables.

29. Procédé selon la revendication 28 caractérisé en ce que les monomères sont tels que définis en revendications 2 à 7.

30. Procédé selon la revendication 28 ou 29 caractérisé en ce que la polymérisation radicalaire est conduite en présence d'au moins un émulsifiant.

31. Procédé selon l'une des revendications 28 à 30 en ce que l'incorporation de la matière active hydrophobe est effectuée conjointement à la polymérisation radicalaire en émulsion des monomères.

32. Procédé selon la revendication 31 caractérisé en ce que la matière active hydrophobe est solubilisée dans les monomères, préliminairement à leur mise en émulsion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique puis à leur polymérisation radicalaire.

33. Procédé selon l'une des revendications 28 à 30 caractérisé en ce que la matière active hydrophobe est introduite à l'issue de la polymérisation radicalaire des monomères.

34. Procédé selon la revendication 33 caractérisé en ce que l'incorporation de la matière active hydrophobe au sein des particules organiques est effectuée par mise en contact desdites particules organiques en

dispersion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique avec ladite matière active, le cas échéant, solubilisée dans un solvant de transfert.

35. Procédé selon la revendication 34 caractérisé en ce que le
5 solvant de transfert est choisi parmi les cétones (méthyléthylcétone, cyclohexanone) les dérivés aromatiques (toluène, éthylbenzène), dérivés aromatiques chlorés (trichlorobenzène), hydrocarbures aliphatiques et cycliques (heptane, dodécane, cyclohexane, décaline...), dialkyléthers, alcools (propanol, pentanol, cyclohexanol...), esters (acétate d'éthyle, propionate de
10 méthyle, mélange de glutamate/adipate/succinate de méthyle) dérivés chlorés aliphatiques (dichlorométhane) et les silicones.

36. Procédé selon la revendication 34 ou 35 caractérisé en ce que l'on procède à l'élimination du solvant de transfert préalablement à l'ajout
15 du ou des sels de métaux alcalino-terreux dont dérive la couche intermédiaire.

37. Procédé selon la revendication 36 caractérisé en ce que l'on ajoute à la dispersion aqueuse, alcoolique ou hydroalcoolique obtenue à l'issue de la première étape et avant sa mise en contact avec le ou les sel(s)
20 soluble(s) de métaux alcalino-terreux, un ou plusieurs agent(s) stabilisant(s) de type alkylphénol polyéthoxylé, polyéthylène glycol ou polyvinylpyrrolidone.

38. Procédé selon l'une des revendications 28 à 37 caractérisé en ce que le sel d'alcalino-terreux solubilisé en seconde étape du procédé est un
25 chlorure ou sulfate de calcium et /ou de magnésium.

39. Procédé selon l'une des revendications 27 à 38 caractérisé en ce que le sel de silicium, aluminium, zirconium et/ou d'un métal de transition solubilisé en quatrième étape du procédé est choisi parmi les silicates d'un
30 métal alcalin, aluminates d'un métal alcalin, les oxychlorures, chlorures, nitrates, sulfates d'aluminium, de zirconium ou d'un métal de transition.

40. Procédé selon l'une des revendications 27 à 39 caractérisé en ce que l'agent précipitant mis en oeuvre en quatrième étape du procédé est
35 choisi parmi les acides phosphorique, sulfurique, acétique, les hydroxydes de métaux alcalins, l'ammoniaque et le dioxyde de carbone.

41. Procédé selon l'une des revendications 27 à 40 caractérisé en ce que les quantités de sel soluble et d'agent précipitant sont ajustées de manière à obtenir un revêtement externe de 1 à 300 nm d'épaisseur.

5 42 . Procédé selon l'une des revendications 27 à 41 caractérisé en ce que l'opération de précipitation de l'oxyde et/ou hydroxyde de silicium, aluminium, zirconium et/ou d'un métal de transition est réalisée en maintenant le pH entre 8 et 11.

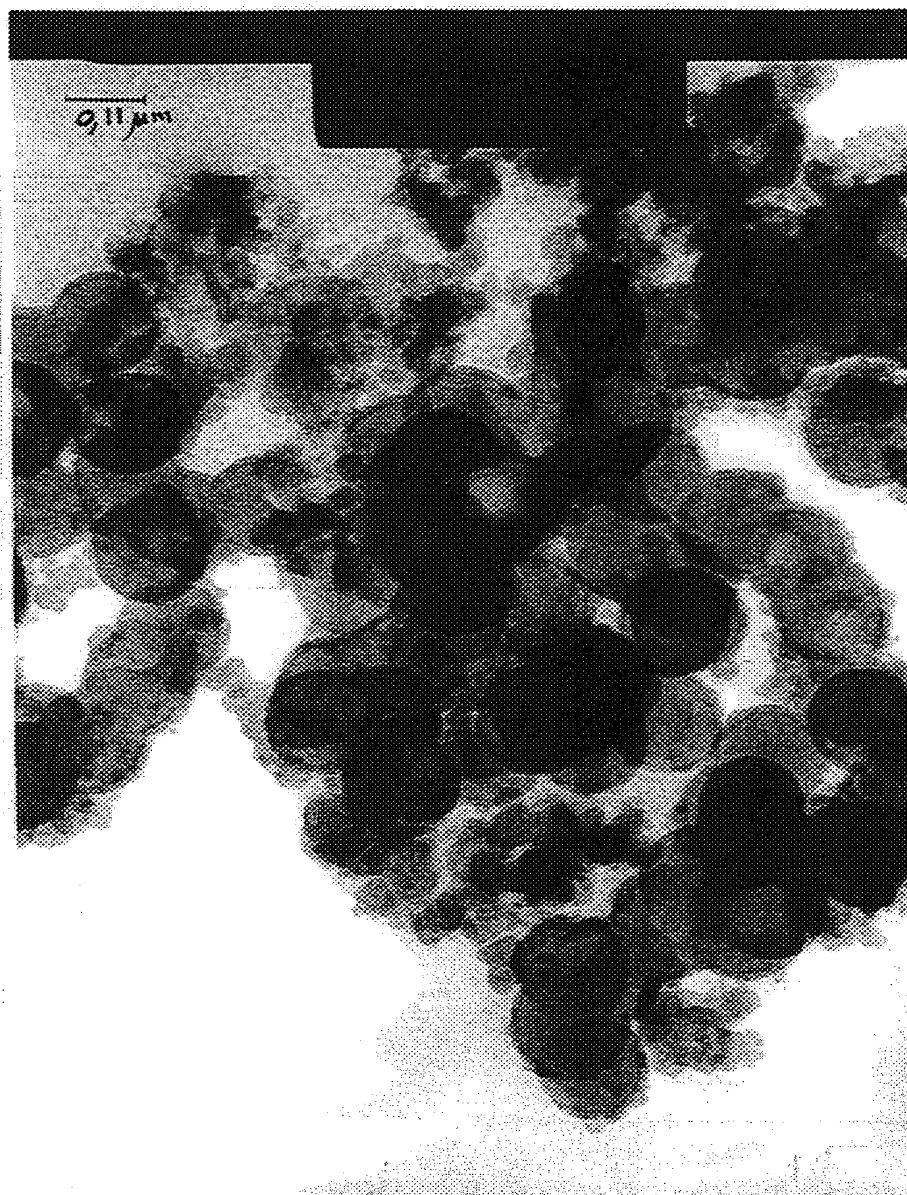
10 43. Procédé selon l'une des revendications 27 à 41 caractérisé en ce que la quatrième étape met en oeuvre un silicate de métal alcalin et un acide comme agent précipitant.

15 44. Procédé selon la revendication 43 caractérisé en ce que l'acide est l'acide sulfurique ou le dioxyde de carbone.

20 45. Procédé selon l'une des revendications 27 à 44 caractérisé en ce que l'on fait subir aux particules composites un traitement de surface préalablement à leur séchage.

 46. Procédé selon l'une des revendications 27 à 45 caractérisé en ce que les particules composites obtenues subissent en outre un mûrissement.

25 47. Utilisation des particules composites selon l'une des revendications 1 à 26 ou obtenues selon les revendications 27 à 46 en industries alimentaire, cosmétique, phytosanitaire et pharmaceutique.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/00321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J3/21 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 211 298 A (DESOTO, INC.) 25 February 1987 see claim 1 see page 4, line 25 - page 5, line 15 see example 2	1-47
Y	WO 97 32920 A (RHONE-POULENC) 12 September 1997 see claims 1-24	1-47
A	US 5 372 804 A (E. KHOSHDEL ET AL) 13 December 1994 see column 13; claims 1-14 see column 3, line 33-38 see column 3, line 57 - column 4, line 46 see column 5, line 52 - column 6, line 22 see examples 1,2	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 1999

Date of mailing of the international search report

27/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/FR 99/00321

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 211298	A	25-02-1987	AU 6021186 A	29-01-1987
			JP 62070310 A	31-03-1987
WO 9732920	A	12-09-1997	FR 2745816 A	12-09-1997
			AU 2030797 A	22-09-1997
			CA 2248197 A	12-09-1997
			EP 0885254 A	23-12-1998
US 5372804	A	13-12-1994	AU 667215 B	14-03-1996
			CA 2097265 A	04-12-1993
			EP 0573229 A	08-12-1993
			JP 6040863 A	15-02-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

C. Code Internationale No

PCT/FR 99/00321

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08J3/21 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08J A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 211 298 A (DESOTO, INC.) 25 février 1987 voir revendication 1 voir page 4, ligne 25 - page 5, ligne 15 voir exemple 2	1-47
Y	WO 97 32920 A (RHONE-POULENC) 12 septembre 1997 voir revendications 1-24	1-47

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemeesch, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D : de Internationale No
PCT/FR 99/00321

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 372 804 A (E. KHOSHDEL ET AL) 13 décembre 1994 voir colonne 13; revendications 1-14 voir colonne 3, ligne 33-38 voir colonne 3, ligne 57 - colonne 4, ligne 46 voir colonne 5, ligne 52 - colonne 6, ligne 22 voir exemples 1,2 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D i de Internationale No

PCT/FR 99/00321

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 211298 A	25-02-1987	AU 6021186 A	29-01-1987
		JP 62070310 A	31-03-1987
WO 9732920 A	12-09-1997	FR 2745816 A	12-09-1997
		AU 2030797 A	22-09-1997
		CA 2248197 A	12-09-1997
		EP 0885254 A	23-12-1998
US 5372804 A	13-12-1994	AU 667215 B	14-03-1996
		CA 2097265 A	04-12-1993
		EP 0573229 A	08-12-1993
		JP 6040863 A	15-02-1994